Ueber

Monochlororthoxylole

und die aus ihnen durch Oxydation entstehenden Säuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Albert Krüger

aus Waren.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1885.

Referent: **Prof. Dr. Jacobsen.**

Während von denjenigen Halogenderivaten des Orthoxylols, welche das Chlor oder Brom in der Seitenkette enthalten, bereits mehrere dargestellt wurden,[1]) sind von den im Benzolring substituirten bis jetzt nur die Bromderivate durch eine von Herrn Professor Jacobsen im vorigen Jahre veröffentlichte Arbeit bekannt.[2]) Im Anschluss hieran wurde mir die Aufgabe gestellt, das Monochlororthoxylol und die aus demselben durch Oxydation entstehenden Säuren zu studiren. Als diese Untersuchung soeben abgeschlossen war, erschien eine Mittheilung „Ueber Chlorderivate des Orthoxylols",[3]) welche auch über das Monochlororthoxylol einige Notizen bringt.

Monochlororthoxylol.

In gut gekühltes, mit 5 pCt. Jod versetztes reines Orthoxylol wurde getrocknetes Chlorgas in gleichmässigem Strome eingeleitet, bis die Flüssigkeit das für $C_8 H_9 Cl$ berechnete Gewicht angenommen hatte. Das Jod und die immer in geringer Menge entstehenden Xylylchloride waren durch wiederholtes Schütteln mit Natronlauge nur der Hauptmenge nach zu entfernen; doch zersetzten sich die letzteren vollständig bei der nun folgenden fractionirten Destillation.

---

[1]) Orthoxylylchlorid und Orthoxylylenchlorid: Rayman, Berichte der d. chem. Ges. X, 95; Orthoxylylbromid und Orthoxylylenbromid: Radziszewski und Wispeck, ebendas. XV, 1747 und XVIII, 1281; Orthoxylylenbromid: A. Bayer und W. Perkin, ebendas. XVII, 122; A. Colson, Compt. rend. **98**, 1543.

[2]) „Bromsubstitutionsproducte des Orthoxylols", Berichte der d. chem. Ges. XVII, 2372; vergl. ferner: „Tetrabromorthoxylol und Tetrabromphtalsäure": F. O. Blümlein, Berichte der d. chem. Ges. XVII, 2492.

[3]) Ad. Claus und H. Kautz. Berichte der d. chem. Ges. XVIII, 1367.

Es destillirte zunächst eine geringe Menge unangegriffenen Orthoxylols, sodann ein bei 190—192° constant siedendes Product, welches bei weitem die grösste Menge ausmachte, und zuletzt gingen kleine Mengen bedeutend höher siedender Verbindungen über. Spuren von Jod, welche eine Rothfärbung der Destillate verursachten, wurden durch längeres Stehen derselben im directen Sonnenlicht und nachheriges Schütteln mit Natronlauge beseitigt.

Um darüber zu entscheiden, ob in dem bei 190—192° siedenden Product, dessen Chlorgehalt dem eines Monochlorxylols entsprach, eine einheitliche Verbindung vorliege, wurde dasselbe in die Sulfonsäure übergeführt, deren Salze zu einer Reinigung oder Trennung der entstandenen Körper dienen konnten.

Die **Sulfonsäure** bildet sich sehr leicht beim Schütteln des Chlororthoxylols mit schwach rauchender Schwefelsäure. Sie wurde durch vorsichtigen Zusatz von Eiswasser als blättrig krystallinische Masse abgeschieden, von der anhängenden Schwefelsäure der Hauptmenge nach getrennt und zur völligen Reinigung in das Bariumsalz übergeführt. Dieses gab sich sogleich beim Auflösen als das Gemenge zweier, in ihrer Löslichkeit sehr verschiedener Salze zu erkennen, von denen das eine, selbst in heissem Wasser sehr schwer lösliche, sich beim Eindampfen in schaumigen Häuten abschied, das andere, leicht lösliche, beim Erkalten der Mutterlauge in langen Nadeln krystallisirte. Das erste liess sich durch Abspülen mit heissem Wasser und einmaliges Umkrystallisiren rein gewinnen, das zweite wurde wiederholt in unzureichenden Mengen heissen Wassers gelöst und auskrystallisirt. Beide führte ich sodann in die schön krystallisirenden und ebenfalls schon äusserlich verschiedenen Natriumsalze über, um durch Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure auf 180° die Sulfongruppe wieder abzuspalten.

Die so erhaltenen reinen Chlororthoxylole erwiesen sich als verschieden. Jedes derselben gab nämlich, wiederum mit Schwefelsäure und Bariumcarbonat behandelt, nicht ein Gemenge der oben beschriebenen charakteristischen Salze, sondern nur eins derselben. Dieses Resultat war ein uner-

wartetes, da beim Bromiren des Orthoxylols nur ein einziges Monoderivat entsteht. Bei einer Vergleichung mit dem letzteren zeigt sich, dass die eine Reihe der Chlorverbindungen (von der Stellung 1. 2. 4. 5.) eine grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Bromverbindungen besitzt, während die der zweiten Reihe sich in Löslichkeit und Krystallform ganz verschieden erweisen. Diese Verbindungen sollen hier von vornherein mit denjenigen Formeln bezeichnet werden, welche ihnen nach der weitern Untersuchung zukommen.

Das **Monochlororthoxylol** $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}l$ ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei 191,5° (corrigirt) siedet und bei —20° noch nicht fest wird. Ihr spec. Gew. bei 15°/15° ist 1,0692.

Chlororthoxylolsulfonsaures Barium

$(C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{5}{S}O_3)_2Ba + 4\ H_2O$.

Ziemlich lange und derbe Nadeln, in heissem Wasser leicht, in kaltem viel schwerer löslich. Wohl wegen der leichten Verwitterbarkeit der Krystalle wurde ihr Wassergehalt stets etwas zu niedrig gefunden. Während sich für 4 Molecüle 11,11 % berechnen, fand ich in drei Versuchen: 10,05, 10,12 und 10,30 %.

Das **Natriumsalz,** $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}l . \overset{5}{S}O_3Na + 5\ H_2O$ ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig leicht löslich. Es krystallisirt in zwei Formen: aus heisser, ziemlich gesättigter Lösung scheiden sich beim Erkalten glasglänzende Nadeln, aus verdünnteren Lösungen erst beim längeren Stehen in der Kälte grosse, flache Krystalle von prismatischem Habitus ab. Diese verwittern sehr schnell, während die ersteren luftbeständig sind. Beide enthalten, wie das orthoxylolsulfonsaure Natrium, fünf Molecüle Krystallwasser.

Berechnet für $5\ H_2O$:	Gefunden:	
	I. Modific.	27,25 %.
		27,31 %.
27,10 %.		
	II. „	26,91 %.
		27,34 %.

Das **Kaliumsalz,**

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{4}{C}l.\ \overset{5}{S}O_3K,$

krystallisirt wasserfrei in kurzen glasglänzenden Nadeln, von ähnlicher Löslichkeit wie das entsprechende Natriumsalz.

Das **Amid,**

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{4}{C}l.\ \overset{5}{S}O_2NH_2,$

aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure durch Behandeln mit fünffach Chlorphosphor und Ammoniak erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol, in welchem es ziemlich gut löslich ist, in derben, dicht verfilzten Nadeln, aus kochendem Wasser, welches nur sehr wenig löst, in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Es hat den Schmelzpunkt 207°.

Das **zweite Monochlororthoxylol** [1])

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{C}l$

siedet um zwei Grad niedriger als das Isomere (bei 189,5° corr.), erstarrt ebenfalls nicht in Kältemischung und hat bei 15°/15° das spec. Gewicht 1,0840

Zur Prüfung der Reinheit dieser Verbindungen wurden aus praktischen Gründen die sulfonsauren Kalisalze, aus denen sie entstanden waren, verwandt. Für den Chlorgehalt von $C_8H_8ClSO_3K$ wurde

berechnet:	gefunden:
13,73 %.	I. 13,74 %.
	II. 13,70 %.

Monochlororthoxylolsulfonsaures Barium,

$(C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{C}l.\ \overset{6}{S}O_3)_2\ Ba + H_2O$

scheidet sich beim Eindampfen seiner Lösung in schaumigen Massen an der Oberfläche ab, beim langsamen Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Es ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich. Sein Wasserverlust bei 130—160° entsprach 1 Molecül:

Berechnet:	Gefunden:
3,03 %.	I. 3,00.
	II. 3,20.

[1]) Claus und Kautz geben als Siedepunkt ihres Monochlor-Orthoxylols 205° (uncorr.) an, ganz verschieden von den Siedepunkten meiner beiden Verbindungen.

Das **Natriumsalz,**

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{C}l.\ \overset{6}{S}O_3\ Na + H_2O,$

krystallisirt sehr schön in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die in Wasser schwerer löslich sind als das Natriumsalz der isomeren Säure. Es enthält ein Molecül Krystallwasser.

Berechnet für 1 H_2O:	Gefunden:
6,92 %.	I. 7,11 %.
	II. 7,03 %.

Das **Kaliumsalz,**

$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{C}l.\ \overset{6}{S}O_3K,$

bildet ebenfalls grosse, perlmutterglänzende Blätter von mittlerer Löslichkeit, welche jedoch kein Krystallwasser enthalten.

Das **Amid,**

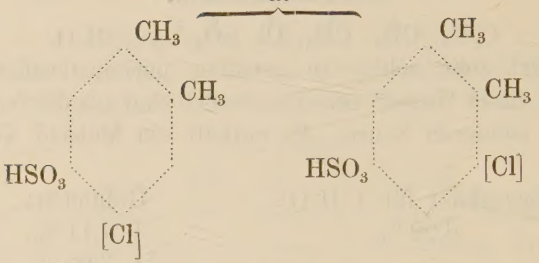
$C_6H_2.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{2}{C}H_3.\ \overset{3}{C}l.\ \overset{6}{S}O_2\ NH_2,$

aus dem Natriumsalz der Sulfonsäure durch Behandeln mit Chlorphosphor und Ammoniak erhalten, krystallisirt aus heissem Alkohol, welcher es ziemlich leicht löst, in langen, flachen Prismen. In heissem Wasser ist es nur ganz wenig löslich und krystallisirt daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 199°.

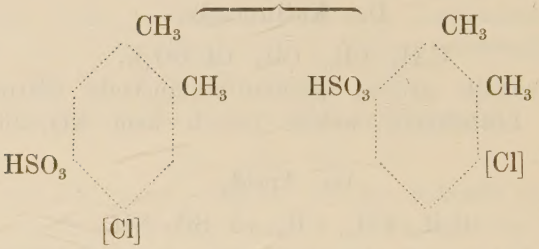
Ueber die Constitution der Monochlor-orthoxylolsulfonsäuren.

Oben ist schon durch einen Vorversuch die Verschiedenheit der beiden Chlororthoxylole bewiesen, nicht aber die Stellung des Chlors in den beiden Reihen von Verbindungen festgestellt worden. Ausserdem war noch zu ermitteln, ob die Sulfongruppen in Bezug auf die Methylstellen denselben oder verschiedene Orte einnehmen. Hierüber liess sich durch Entchlorung der sulfonsauren Salze entscheiden, da im ersteren Falle Salze derselben (a), im zweiten die verschiedener Orthoxylolsulfonsäuren (b) erhalten werden mussten, wie nachstehende Formeln erläutern:

a.



b.



Deshalb wurden je 10 Gramm der chlororthoxylolsulfonsauren Salze in Lösung gebracht und unter zeitweiligem Umrühren der Einwirkung von dreiprocentigem Natriumamalgam überlassen. Die Reaction ging jedoch über Erwarten langsam von statten; erst nach mehrwöchentlicher Einwirkung in der Wärme war das Chlor vollständig ersetzt. Nun wurden die alkalischen Lösungen zur Krystallisation eingedampft und die sulfonsauren Salze durch Behandeln mit Chlorphosphor und Ammoniak in die Sulfamide übergeführt. Dieselben erwiesen sich, aus Alkohol umkrystallisirt, als nicht identisch.

Das eine, aus dem in Nadeln krystallisirenden chlororthoxylolsulfonsauren Natrium hervorgegangen, wurde an seiner Krystallform (grosse, glänzende Blätter) und an seinem Schmelzpunkte (144°) als das **Amid** der **Orthoxylolsulfonsäure** $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{S}O_3H$ erkannt, welche durch Behandeln von Orthoxylol mit Schwefelsäure entsteht.[1])

[1]) Jacobsen, Ber. der d. chem. Ges. X, 1012

Das zweite konnte demgemäss nur das **benachbarte Orthoxylolsulfamid** $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_2NH_2$ sein, welches noch nicht erhalten worden ist. Es schied sich aus heissem Alkohol, worin es ziemlich gut löslich ist, in kleinen, harten Krystallkörnern ab und zeigte den Schmelzpunkt 165°. Um seine Abstammung vom Orthoxylol zu erweisen, wurde aus dem Amide durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure der Kohlenwasserstoff abgespalten. Dieser zeigte die charakteristische Eigenthümlichkeit des Orthoxylols, beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure direct kein erstarrtes Nitroproduct zu geben.

Um die Stellung des Chlors in den beschriebenen Verbindungen festzustellen, bot sich als einfachstes Mittel die Ueberführung der Chlorverbindungen in Carboxylverbindungen mittelst der Wurtz'schen Synthese. Hierbei mussten Xylylsäuren entstehen, welche ihrer Constitution nach bekannt sind. Jedes der beiden Chlororthoxylole wurde also mit der nöthigen Menge Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam während mehrerer Tage am Rückflusskühler auf 110° erhitzt. Doch wurde in beiden Fällen nur eine Spur Säure erhalten, an deren Reinigung nicht zu denken war. Dass das Chlororthoxylol an der Reaction fast gar nicht theilgenommen hatte, war übrigens nicht ganz unerklärlich, nachdem schon bei seiner Entchlorung eine ähnliche Erfahrung gemacht worden war.

Deshalb musste zur Constitutionsbestimmung ein anderer Weg eingeschlagen werden. Als solcher bot sich die Ueberführung der Chlorxylole in Chlortoluylsäuren und Oxytoluylsäuren, welche letzteren jetzt sämmtlich bekannt sind.[1])

Oxydation der Monochlororthoxylole.

Die Oxydation der Monochlororthoxylole wurde zunächst mit einer verdünnten Salpetersäure (ein Theil Säure von 1,4 spec. Gew. auf drei Theile Wasser) versucht, doch musste die Concentration derselben, da keine Einwirkung erfolgte, bis zum spec. Gew. 1,19 gesteigert werden. Mit einer sol-

[1]) Jacobsen, Berichte der d. chem. Ges. XVI, 1962.

chen Säure wurden 50 Gramm (1. 2. 4.) Chlororthoxylol in wenigen Tagen ohne grossen Verlust zu der entsprechenden Chlortoluylsäure oxydirt. Auf das benachbarte Chlororthoxylol wirkte auch diese Säure nur sehr wenig ein, weshalb mehrere Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kalium gemacht wurden. Diese ergaben jedoch kein günstiges Resultat; in alkalischer Lösung war fast nur Chlorphtalsäure entstanden, in Eisessiglösung wurde die Substanz zum grössten Theil verbrannt. Die später beschriebene dritte Chlororthotoluylsäure ist durch Oxydation mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 erhalten worden, wobei jedoch viel Nitrosäure entstanden war.

Die aus dem Chlororthoxylol 1. 2. 4. entstehende Säure krystallisirt aus der zur Oxydation verwandten Salpetersäure in ziemlich dicken, glasglänzenden Nadeln heraus. Sie wurde durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure von Nitroproducten befreit und mit Wasserdämpfen destillirt. Die so gereinigte Säure enthielt die für die Formel $C_8H_7ClO_2$ berechnete Menge Chlor:

Berechnet:	Gefunden:
20,82 %.	21,01 %.

Während diese Säure bei 130° schmolz, gaben die zuerst herauskrystallisirenden Theile ihres Kalksalzes eine solche vom Schmelzpunkt 150°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt auf 166° und änderte sich nun auch nicht mehr beim Krystallisiren der Säure aus Alkohol. Die Säure aus den Mutterlaugen hatte immer den Schmelzpunkt 130°.

Monochlororthotoluylsäuren.

Die **Chlororthotoluylsäure** $C_6H_3.\ \overset{1}{C}H_3.\ \overset{3}{C}OOH.\ \overset{4}{C}l$ ist in kaltem Wasser unlöslich, von heissem wird sie in geringer Menge gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen dendritischen Nadeln. Aus heissem Alkohol, der die Säure leicht löst, erhält man sie in dicht verwachsenen Nadeln. Schmelzpunkt 166°.

Ihr **Calciumsalz,**

$(C_8H_6\,Cl\,O_2)_2\,Ca + 2\,H_2O,$

bildet kurze, harte Prismen. Es ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Sein Wasserverlust bei 120° entsprach zwei Molecülen:

Berechnet:	Gefunden:
8,67 %.	I. 8,69 %.
	II. 8,70 %.

Diese Säure gab, mit Kalihydrat geschmolzen, eine Oxytoluylsäure, welche in mikroskopischen Prismen krystallisirte, mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen gelbbraunen Niederschlag gab, der sich im Ueberschuss nicht löste. Ihr Schmelzpunkt lag bei 172—173°; beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° wurde sie nicht angegriffen. Danach lag **„Parahomometaoxybenzöesäure“**

$C_6H_3.\,\overset{1}{C}H_3.\,\overset{2}{C}OOH.\,\overset{4}{O}H$

vor.

Eine **zweite Chlororthotoluylsäure,**

$C_6H_3.\,\overset{1}{C}OOH.\,\overset{2}{C}H_3.\,\overset{4}{C}l,$

wurde aus den Mutterlaugen des rohen Kalksalzes durch Ausfällen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen.

Sie krystallisirt aus Alkohol und Wasser in feinen Nadeln und ist in beiden Lösungsmitteln etwas leichter löslich, als die vorige Säure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 130°.

Das **Calciumsalz** $(C_8H_6\,Cl\,O_2)_2\,Ca + 3\,H_2O$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet rundliche oder längliche Gruppen kleiner, derber Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten.

Berechnet für $3\,H_2O$:	Gefunden:
12,47 %.	I. 12,68 %.
	II. 12,70 %.

In der Kalischmelze gab diese Säure eine Oxytoluylsäure, welche an ihren Reactionen als

„Metahomoparaoxybenzöesäure“

$C_6H_3.\,\overset{1}{C}OOH.\,\overset{2}{C}H_3.\,\overset{4}{O}H$

erkannt wurde. Die Lösungen ihrer Salze gaben mit Eisen-

chlorid einen starken rothbraunen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit intensiv rothbrauner Farbe auflöste, während die freie Säure nur eine etwas dunklere Färbung verursachte. Sie wurde beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Kohlensäure und Metakresol gespalten. Ihr Schmelzpunkt wurde durch Umkrystallisiren auf 175° gebracht, während der Schmelzpunkt der reinen Säure bei 179° liegt.

Aus dem Chlororthoxylol 1. 2. 3. wurde, wie oben beschrieben, eine Chlortoluylsäure gewonnen, die aus der Salpetersäure nicht in schönen Krystallen, sondern als weisse krümelige Masse herausfiel. Ihre Reinigung geschah in derselben Weise wie vorher. Beim Umkrystallisiren des Kalksalzes zeigte sich, dass in diesem Falle nur eine Säure entstanden war, da die aus verschiedenen Fractionen des Salzes gefällte Säure denselben Schmelzpunkt zeigte.

Chlororthotoluylsäure

$C_6H_3 . \overset{1}{COOH} . \overset{2}{CH_3} . \overset{3}{Cl}$

Feine Nadeln, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind, von heissem Wasser wenig, von Alkohol leicht gelöst werden. Sie schmilzt bei 154°. Ihr Chlorgehalt entsprach der Formel $C_8H_7ClO_2$.

Berechnet:	Gefunden:
20,82 %.	20,75 %.

Ihr **Calciumsalz,**

$(C_8H_6\ ClO_2)_2\ Ca + 2\ H_2O$,

krystallisirt in schön ausgebildeten, durchsichtigen Prismen und ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Für zwei Molecüle Krystallwasser wurden

berechnet:	gefunden:
8,67 %.	I. 8,72 %.
	II. 8,40 %.

Als diese Chlortoluylsäure mit Kalihydrat geschmolzen wurde, gab sie ein über Erwarten niedrig schmelzendes Product (bei 110°), aus welchem wegen zu geringer Menge keine reine Oxysäure gewonnen werden konnte. Die oben angegebene Stellung ist deswegen wahrscheinlich, weil die

entstandene Säure mit Eisenchlorid einen starken hellbraunen Niederschlag, aber keine Blaufärbung gab. Deshalb konnte keine β-Metahomosalicylsäure, wohl aber **β-Orthohomometaoxybenzöesäure** zugegen sein, welche die Stellung

$$C_6H_3.\ \overset{1}{COOH}.\ \overset{2}{CH_3}.\ \overset{3}{OH}$$

hat.

Monochlorphtalsäuren.

Während sich die Einwirkung der Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck fast ganz auf eine Methylgruppe beschränkt,[1]) ist das geeignetste Mittel zur weiteren Oxydation übermangansaures Kalium. Zu der schwach alkalischen Lösung der Chlortoluylsäuren wurde in Wasserbadhitze nach und nach die berechnete Menge übermangansauren Kalis in Lösung hinzugesetzt. Wenn man die erhaltenen Lösungen der Alkalisalze mit Salzsäure versetzt, so werden nicht die Chlorphtalsäuren freigemacht, sondern die sauren Salze derselben gefällt. Um die Säuren selbst zu gewinnen, wurden sie aus den schwer löslichen Bariumsalzen mit nicht ganz zureichenden Mengen von Schwefelsäure freigemacht und dem eingedampften Filtrat mit Alkohol entzogen.

Die **Chlorphtalsäure**

$$C_6H_3.\ \overset{1}{CO_2}H.\ \overset{2}{CO_2}H.\ \overset{4}{Cl}$$

krystallisirt aus Wasser und aus Alkohol in parallel verwachsenen, seidenglänzenden Nadeln und ist in Beiden sehr leicht löslich. Sie schmilzt unter Anhydridbildung bei 130° bis 134°. Ihr Chlorgehalt entsprach der Formel $C_8H_5\ ClO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
17,70 %.	17,74 % Cl.

Das **Anhydrid,** durch Destillation der Säure erhalten, hatte den Schmelzpunkt 95°, wie das von Alén[2]) dargestellte Anhydrid einer Monochlorphtalsäure, die er durch Oxydation von ε-Dichlornaphtalin erhielt, ist also mit jenem wahrscheinlich identisch.

[1]) Beim Erhitzen unter Druck wird nach Claus und Kautz schon durch verdünnte Salpetersäure Chlorphtalsäure gebildet; Ber. der d. chem. Ges. XVIII, 1367.

[2]) Bull, soc. chim., XXXVI, 434.

Das **neutrale Barium- und Calciumsalz** sind schuppig krystallinische, schwer lösliche Niederschläge, welche beim Vermischen der Alkalisalzlösungen mit Chlorbarium und etwas Ammoniak in der Hitze entstehen.

Das **saure Bariumsalz,**

$(C_6H_3.\ CO_2H.\ CO_2\ Cl)_2\ Ba + H_2O$

bildet mikroskopische, sternförmig gruppirte Nadeln, welche selbst in heissem Wasser schwer löslich sind. Es enthält 1 Molecül Krystallwasser.

Berechnet für H_2O:	Gefunden:
3,26 %.	3,35 %.
	3,41 %.

Die Constitution der Chlorphtalsäure wurde wiederum durch Schmelzen mit Kalihydrat ermittelt Sie gab eine bei 181° schmelzende Oxysäure, welche auch an ihren übrigen Eigenschaften als die gut bekannte

„α-Oxyphtalsäure“

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}O_2H.\ \overset{2}{C}O_2H.\ \overset{4}{O}H$

erkannt wurde. Sie bildete kleine, zu Rosetten vereinigte Spiesse, war in heissem Wasser leicht, in kaltem nur mässig leicht löslich und gab, mit Resorcin auf 200° erhitzt, Oxyfluorescëin; mit Eisenchlorid entstand eine starke Rothfärbung.

Benachbarte Chlorphtalsäure

$C_6H_3.\ \overset{1}{C}O_2H.\ \overset{2}{C}O_2H.\ \overset{3}{C}l.$

Diese auf die beschriebene Weise aus dem Chlororthoxylol 1. 2. 3. erhaltene Säure ist in Alkohol und Wasser leicht löslich, immerhin aber schwerer als die vorige. Sie krystallisirt aus Wasser in kurzen, derben, sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 179 – 181° unter Anhydridbildung schmelzen. Für den Chlorgehalt der Säure wurden

berechnet:	gefunden:
17,70 %.	17,81 %.

Das **Anhydrid,** durch Destillation der Säure erhalten, zeigte den Schmelzpunkt 122°.

Das **neutrale Bariumsalz,**

$C_8H_3 Cl O_4 Ba$,

ist durch seine anomale Löslichkeit bemerkenswerth. Es ist nämlich in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in heissem viel schwerer löslich, sodass beim Erhitzen der kaltgesättigten Lösung eine Ausscheidung des Salzes vor sich geht, und zwar beim langsamen Erwärmen im Wasserbade in langen, seidenglänzenden Nadeln, die sich beim Erkalten gänzlich wieder auflösen. Beim längern Kochen jedoch wird das Salz auch in kaltem Wasser unlöslich; es bildet dann ein schweres krystallinisches Pulver, welches lufttrocken ein Molecül Wasser enthält, während die Nadeln wasserfrei sind. Dasselbe Verhalten ist am xyllidinsauren Zink beobachtet und eingehend untersucht worden[1]); ob die Gründe dafür hier dieselben sind, wie dort, oder ob lediglich ein wechselnder Krystallwassergehalt daran schuld ist, konnte leider wegen Mangels an Material nicht festgestellt werden.

Diese benachbarte Chlorphtalsäure musste in der Kalischmelze die schon von Herrn Professor Jacobsen erhaltene zweite Oxyphtalsäure[2]) geben. Anstatt deren wurde jedoch wieder die α-Oxyphtalsäure und zwar in befriedigender Menge erhalten.

Obwohl nun dieser Ausfall auch die übrigen drei mittels der Kalischmelze ausgeführten Constitutionsbestimmungen als nicht ganz zuverlässig erscheinen lässt, so spricht doch die grosse Analogie der hier als 1. 2. 4.-Chlorderivate des Orthoxylols beschriebenen Verbindungen mit den Bromderivaten, (welche nur in dieser Reihe existiren) dafür, dass nur im letzten Falle eine Umlagerung stattgefunden habe. Nehmen wir dies nun als richtig an, so folgt unmittelbar, dass der zuletzt beschriebenen Chlorphtalsäure die Stellung 1. 2. 3. zukommt, da einerseits aus der Art ihrer Entstehung und ihrer Analyse hervorgeht, dass sie eine Monochlorphtalsäure ist, aus ihrer Anhydridbildung, dass sich die beiden Carboxylgruppen in Orthostellung befinden, andererseits an ihrer Verschiedenheit von der Chlorphtalsäure 1. 2. 4. wegen

[1]) Jacobsen, Ber. chem. Ges. X, 859.

[2]) Ber. chem. Ges. XVI, 1963.

der ganz andern Eigenschaften der Säure sowohl, wie ihres Bariumsalzes nicht zu zweifeln ist.

Die vorstehende Untersuchung hat ergeben, dass beim Chloriren des Orthoxylols in der Kälte die beiden der Theorie nach möglichen Monochlorderivate entstehen, wobei das von der Stellung 1. 2. 4. in etwas grösserer Menge gebildet wird als das isomere. Beide können leicht in Sulfonsäuren übergeführt werden, welche schön krystallisirende Salze bilden. Sie werden von siedender, ziemlich concentrirter Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck in Chlororthotoluylsäuren und diese von übermangansaurem Kali in Chlorphtalsäuren übergeführt.

Bei den vorstehenden Untersuchungen, welche im Laboratorium der Rostocker Universität ausgeführt wurden, erfreute ich mich des wohlwollenden Interesses und wirksamer Unterstützung von Seiten des Herrn Prof. Dr. Jacobsen, meines hochverehrten Lehrers. Auch an dieser Stelle möchte ich Demselben meinen Dank dafür aussprechen.